

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

Full
Text

AN 1993-024283 [03] WPIDS

DNC C1993-011075

TI Olefin polymer mfr. requiring no organo aluminium cpd. - comprises polymerising alpha-olefin(s) using Gp-IVB metal cpd. and aryl or alkyl substd. boron cpd..

DC A17

PA (IDEK) IDEMITSU KOSAN CO LTD

CYC 1

PI JP--04353502 A 19921208 (199303)* 7p C08F-010-00

ADT JP--04353502 A 1991JP-0155225 19910531

PRAI 1991JP-0155225 19910531

IC ICM C08F-010-00

ICS C08F-004-647

AB JP 04353502 A UPAB: 19931122

Olefin polymer is prepd. by polymerising an alpha-olefin(s) using a cpd. (A) and a cpd. (B) as catalyst. (A) is transition metal cpd. contg. a gp. IVB metal and (B) is an aryl or alkyl-substd. boron cpd.

(A) Includes (pentamethyl cyclopentadienyl) trimethylzirconium, -titanium and -hafnium, bis(cyclopentadienyl)-dimethylzirconium, -titanium and -hafnium and ethylenebis(indenyl)dimethylzirconium, -titanium and hafnium. (B) tri-phenylboron, tri(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)boron and tri((4-fluoromethyl)phenyl)boron and the alpha-olefin is ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene and 1-eicosene. Polymerisation is carried out for 5 mins. to 10 hrs. at -50 to 250 deg.C under 1-100 kg/cm².G opt. in the presence of solvent such as benzene, cyclohexane and chloroform.

USE/ADVANTAGE - The method is relatively simple because there is no catalytic complex cpd. prodn. step. Method (co)polymerises an alpha-olefin(s) effectively and industrially stably in the presence of stable highly active catalyst without using a large amt. of an organic Al cpd. which may be opt. used in the polymerisation.

In an example, polymerisation is carried out for 10 mins. in the presence of 400ml toluene, 0.005 mmol tri(pentafluorophenyl)boron and 0.005 mmol biscyclopentadienyl dimethylzirconium at 80 deg.C under N₂ by introducing ethylene continuously to 7 kg/cm².G to give 24.2g polyethylene.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A02-A07A; A04-G01A; A10-B01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-353502

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00				
4/647	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-155225	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月31日	(72) 発明者	岡本 卓治 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	石原 伸英 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン系重合体の製造法

(57) 【要約】

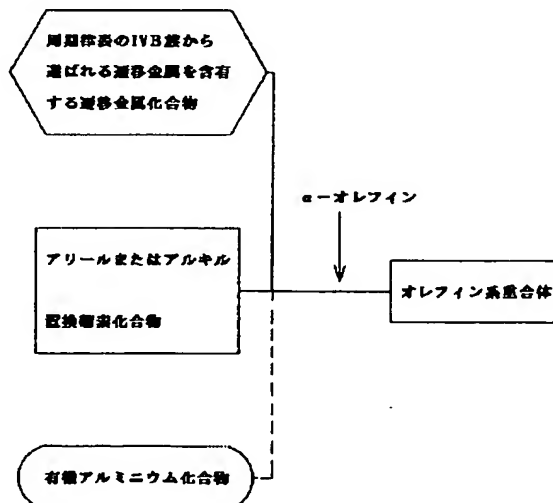
【目的】 α -オレフィン系重合体を、大量の有機アルミニウム化合物を用いることなく、安定性に優れた高活性触媒によって効率良くかつ工業的に安定に製造する。

【構成】 下記化合物 (A) および (B)、ならびに必要なにより化合物 (C) を触媒として使い、 α -オレフィンの重合を行なう。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) アリールまたはアルキル置換硼素化合物

(C) 有機アルミニウム化合物



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化合物(A)および化合物(B)を触媒として用い、 α -オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造法。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) アリールまたはアルキル置換硼素化合物

【請求項2】 請求項1記載の化合物(A)および化合物(B)ならびに有機アルミニウム化合物(C)を触媒として用い、 α -オレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン系重合体、更に詳しくは、 α -オレフィンの単独重合体または二種以上の α -オレフィンの共重合体を効率的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、可溶系オレフィン重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとを含有するカミンスキー系触媒が知られている。例えば、 α -オレフィンの重合において、ジルコニウム化合物とアルミノキサンとからなる触媒が高い重合活性を示すこと(特開昭58-19309号)、2個のインデニル基がエチレン基を介して結合した化合物を配位子とするジルコニウム化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いて立体規則性ポリプロピレンを製造すること(特開昭61-130314号)等が公知である。このカミンスキー系触媒によれば、例えばプロピレンの重合においては、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンおよびシンジオタクチックポリプロピレンのいずれでも製造することができるとされている(Makromol. Chem., Rapid Commun. 4, 417-421(1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 507-508(1985); J. Am. Chem. Soc. 109, 6544-6545(1987); J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256(1988))。

【0003】 この場合、アイソタクチックポリオレフィンを製造するための遷移金属化合物としては、エチレンビス(インデニル)配位子を有する遷移金属化合物(特開昭61-264010号、特開昭64-51408号、特開昭64-66216号)、ユーエン等によるR(Cs(R'))₄; MeQp型メタロセン化合物(特開昭63-251405号、特開昭63-295607号、特開昭64-74202号)、珪素等で架橋したメタロセン化合物(特開平3-12406号)等が知られている。また、ステレオブロック重合体を製造するメタロセン化合物も公知である(特開昭63-142004号、特開昭63-2005号)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した重合方法においては、高価なアルミノキサンを遷移金属化合物

物の100~10000倍量という高い比率で使用しなければ十分な活性を得ることができないという問題がある。また、アルミノキサンを多量に使用するため、重合後の生成物中に多量の金属が残留し、ポリマーの劣化、着色等の原因となる。従って、重合後に生成物の脱灰を十分に行なわなければならないなど、生産性の点で問題がある。さらに、アルミノキサンは、その製造において反応性の高いトリメチルアルミニウムと水とを反応させる必要があり、危険を伴う上、その反応生成物は未反応原料を含んださまざまな物質の混合物であり、単一の物質を単離することが非常に困難であるため、安定した物性を有する製品を得るための触媒の管理がきわめて難しい。

【0005】 これに対し、アンモニウムを含有する特定の硼素錯体とメタロセン化合物とを触媒として用いる α -オレフィンの重合方法も示されている(特表平1-502036号)。しかし、この方法で用いる触媒は、重合活性が著しく低く、工業的に利用することは困難である。また、特定の硼素錯体の安定性の点からも十分なものではない。

【0006】 また、特定の遷移金属化合物と硼素化合物とのカチオンライクな錯体を調製し、これを単離して触媒として用いるオレフィンの重合方法が報告されている(J. Am. Chem. Soc., 113, No. 9, 1991, 3623-3625)。しかし、上記方法は錯体化合物の単離工程が必要で製造工程が複雑になる上、単離した錯体化合物が不安定であり、従ってこの方法はオレフィン系重合体の工業的製造法としては実用性に乏しい。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、 α -オレフィン系重合体を、大量の有機アルミニウム化合物を用いることなく、安定性に優れた高活性触媒によって効率良くかつ工業的に安定に製造することが可能な製造法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明者らは、上述した従来の方法における問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物とアリールまたはアルキル置換硼素化合物とを触媒として重合系に加えた場合、多量のアルミノキサンを使用しなくてもオレフィン系重合体を効率良く製造できること、また該遷移金属化合物と硼素化合物との錯体を予め調製し、これを単離してから触媒として用いる場合に比べ、触媒の製造工程や触媒の安定性の点で工業的に有利であることを見だし、本発明をなすに至った。

【0008】 したがって、本発明は、下記化合物(A)および(B)または下記化合物(A)、(B)および(C)を触媒として α -オレフィンの重合または共重合を行なうことを特徴とするオレフィン系重合体の製造法を提供する。

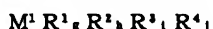
(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有す

る遷移金属化合物

(B) アリールまたはアルキル置換硼素化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。
本発明において、化合物(A)としては、周期律表のIV
B族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、
ジルコニウム(Zr)またはハフニウム(Hf)*



〔(I)～(IV)式中、 M^1 はTi、ZrまたはHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基または置換フルオレニル基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ酸素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、けい素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素または環状不飽和炭化水素等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a、bおよびcはそれぞれ0～3の整数、dおよびeはそれぞれ0～2の整数、fは0～6の整数、g、h、iおよびjはそれぞれ0～4の整数を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。〕(II)式および(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

【0011】上記(I)～(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。 R^1 ～ R^4 の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてF、Cl、Br、I；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6～2

*を含有する化合物であればいずれのものでも使用できるが、特に下記一般式(I)、(II)または(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物またはこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物またはこれらの誘導体が好適である。

【0010】

…(I)

…(II)

…(III)

…(IV)

0のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、2,2'-ビピリジン、フェナントロリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソブレン、ペンタジエン、1-ヘキセンおよびこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0012】(I)～(III)式の化合物の中で特に好ましいのは、(I)式の化合物では R^1 ～ R^3 の中の少なくとも2つ、(II)、(III)式の化合物では R^1 、 R^2 の少なくとも1つが、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基のものである。このような化合物として、例えば下記のものおよびこれら化合物のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペン

5

タジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、

【0013】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、

【0014】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、[メチル(フェニル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム*

6

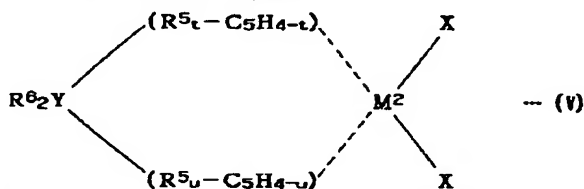
*ム、(ジフェニルメチレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、(シクロヘキシル)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、(シクロペンチル)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、(シクロブチル)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、(ジメチルシリレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、

【0015】また、上記一般式(I)、(II)、(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物以外のものも本発明の効果を損なうものではない。そのような化合物の例としては前記(IV)式の化合物が挙げられ、例えばテトラベンジルジルコニウム、ビス(2,5-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウムなどのアルキル基および/またはアルコキシ基を持つチタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物が挙げられる。

【0016】さらに、本発明においては、化合物(A)として、置換若しくは無置換の2個の共役シクロアルカジエニル基(ただし少なくとも1個は置換シクロアルカジエニル基である)が周期律表のIVA族から選ばれる元素を介して互いに結合した多座配位性化合物を配位子とするIVB族遷移金属化合物を好適に用いることができ、これによりアイソタクティシティが高く、かつ高分子量、高融点のアイソタクチックポリオレフィンを得ることができる。このような化合物としては、例えば、下記一般式(V)で示される化合物またはこれらの誘導体を挙げることができる。

【0017】

【化1】



【式(V)中、Yは炭素、珪素、ゲルマニウムまたは錫原子、 $R^5_t - C_5H_{4-t}$ 及び $R^5_u - C_5H_{4-u}$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、tおよびuは1~4の整数を示す。ここで、 R^5 は水素原子、シリル基または炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル環には、Yに結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に R^6 が存在する。 R^6 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。 M^2

はTi、ZrまたはHf原子、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基または炭素数1~20のアルコキシ基を示す。Xは互いに同一であっても異なってもよく、 R^6 は互いに同一であっても異なってもよい。

【0018】上記(V)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタ

ジエニル基, 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基, 1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基, 1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。Xの具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I; 炭素数1~20のアルキル基としてメチル基, エチル基, n-プロピル基, iso-プロピル基, n-ブチル基, オクチル基, 2-エチルヘキシル基; 炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, プロポキシ基, ブトキシ基, フェノキシ基; 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基, トリル基, キシリル基, ベンジル基等が挙げられる。R⁶の具体例としては、例えば、メチル基, エチル基, フェニル基, トリル基, キシリル基, ベンジル基等が挙げられる。

【0019】このような(V)式の化合物として、例えば下記のものおよびこれら化合物のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

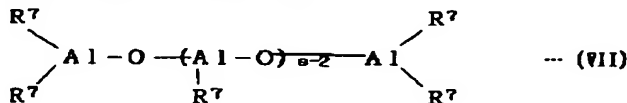
(V) 式の化合物

ジメチルシリルピス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルピス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド

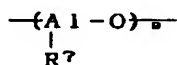
【0020】本発明において、化合物(B)は、硼素に置換基としてアリール基またはアルキル基が結合した硼素化合物であれば特に制限されるものではなく、いずれのものでも使用可能である。ここで、アリール置換基としてはハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基を包含し、アルキル置換基としてはハロゲン置換アルキル基を包含する。また、アリールまたはアルキル置換*



(R⁷は炭素数1~18、好ましくは1~12のアルキル基, アルケニル基, アリール基, アラルキル基等の炭化水素基, Qは水素原子またはハロゲン原子を表わす。rは1≤r≤3の範囲のものである。) 具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド※



で表わされる鎖状アルミノキサン。(R⁷は式(VI)と同じものを示す。sは重合度を表わし、通常3~50である。)



★

… (VIII)

で表わされる繰り返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。(R⁷は式(VI)と同じものを示す。また、

sは重合度を表わし、好ましい繰り返し単位数は3~500である。)(VI)~(VIII)式の化合物の中で好まし

*基の数は1~3であるが、アリールまたはアルキル置換基の数が2~3の場合、これらは互いに同じであっても異なってもよい。さらに、アリールまたはアルキル置換が1~2の場合、硼素に結合した他の原子や基の種類に限定はなく、水素原子、ハロゲン原子などの任意のものであってもよい。しかしながら、アリールまたはアルキル置換硼素化合物としては、ルイス酸強度が三塩化硼素と三フッ化硼素の間にあるものが好ましい。

【0021】化合物(B)として用いる硼素化合物の具体例としては、例えば、トリフェニル硼素、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリ[3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリ[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ(n-ブチル)硼素、トリ(トリフルオロメチル)硼素、トリ(ペンタフルオロエチル)硼素、トリ(ノナフルオロブチル)硼素、トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素、トリ(3, 5-ジフルオロフェニル)硼素、ジ(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ジ(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ(n-ブチル)フルオロ硼素、(ペンタフルオロフェニル)ジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、(ペンタフルオロフェニル)ジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、(n-ブチル)ジフルオロ硼素が挙げられる。これらの中では、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素が特に好ましい。

【0022】次に、触媒活性をより高くするために用いられる(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VI), (VII)または(VIII)で表わされるものが挙げられる。

… (VI)

※ド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等である。

【0023】

【化2】

★【0024】

【化3】

くは(VI)式の化合物で、特に好ましくは(VI)式の化合物で $r=3$ のもの、なかでもトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムである。

【0025】上記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。

【0026】本発明で用いる触媒は、上記化合物(A)と化合物(B)を主成分とするものであり、好ましくはさらに有機アルミニウム化合物(C)を加えたものである。ここで、化合物(A)と化合物(B)の使用条件は特に限定されないが、化合物(A):化合物(B)の比(モル比)を1:0.1~1:10、特に1:0.5~1:5とすることが好ましい。使用温度は-50~250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。また、有機アルミニウム化合物(C)の使用量は、化合物(A)1molに対して通常0~100molである。有機アルミニウム化合物(C)を用いると重合活性を大幅に向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になる。なお、本発明においては、化合物(A)、(B)又は化合物(A)、(B)、(C)を予め接触させて使用してもよく、あるいは重合系内で接触させて使用してもよい。しかし、化合物(A)、(B)を接触させて得られる錯体を結晶として単離することは触媒の安定性の点で問題があり、従って本発明は上記単離錯体を触媒として用いるものではない。

【0027】本発明は、上記重合系において、 α -オレフィンの単独重合または二種以上の α -オレフィンの共重合を行なう。この場合、 α -オレフィンの種類に特に限定はないが、炭素数2~20のものが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを好適に使用することができる。本発明において、二種以上の α -オレフィンの共重合を行なう場合、上記モノマーを任意に組み合わせることができるが、エチレンと炭素数3~10の α -オレフィンとを共重合させることが特に好ましい。本発明では、上記 α -オレフィンの他、他の不飽和化合物、例えばスチレン、p-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレンなどのビニル芳香族化合物を少量用いて共重合することができる。通常ビニル芳香族化

合物は α -オレフィンに対して20mol%以下である。この場合、 α -オレフィンの1種または2種以上を好ましく使用できる。

【0028】本発明において、重合方法は限られず、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などのいずれの方法を用いてもよい。重合条件に関し、重合温度は-50~250℃、特に20~100℃とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/遷移金属(モル比)および原料モノマー/硼素化合物(モル比)が1~10⁵、特に100~10⁵となるのが好ましい。さらに、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm²G、好ましくは常圧~30Kg/cm²Gである。

【0029】重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

実施例1:エチレンの重合

乾燥して窒素で置換した500mlのオートクレーブに、トルエン400ml、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素0.005mmolおよびビスシクロペンタジエニルジメチルジルコニウム0.005mmolを加える。次いで、80℃にて系内の圧力が7kg/cm²になるようにエチレンを連続的にオートクレーブに供給し、10分間重合を行ない、24.2gのポリエチレンを得た。

実施例2:エチレンの重合

実施例1において、さらにトリイソブチルアルミニウムを0.2mmol加えた以外は、実施例1と同様に重合を行ない、56.0gのポリエチレンを得た。

【0031】実施例3:エチレンの重合

実施例2において、ビスシクロペンタジエニルジメチルジルコニウムの代わりにビスシクロペンタジエニルジクロロジルコニウムを用い、重合時間を60分とした以外は、実施例2と同様に重合を行ない、18.7gのポリエチレンを得た。

実施例4:エチレンの重合

乾燥して窒素で置換した500mlのオートクレーブに、トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム1mmol、テトラベンジルジルコニウム0.05mmol、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素0.05mmolを加え、80℃にて系内の圧力が7kg/cm²

になるようにエチレンを連続的にオートクレープに供給し、1時間重合を行なうことで、ポリエチレンが得られた。

【0032】実施例5：プロピレンの重合

乾燥して窒素で置換した500mlのオートクレープに、トルエン400ml、トリイソブチルアルミニウム0.2mmol、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム0.005mmol、トリ（ペンタフルオロフェニル）硼素0.005mmolを加える。次いで、30℃にて系内の圧力が7kg/cm²になるようにプロピレンを連続的にオートクレープに供給し、1時間重合を行ない、8.9gのポリプロピレンを得た。このポリプロピレンは、IRおよび¹³C-NMRより、アイソタクチックポリプロピレンであることが認められた。

【0033】実施例6：プロピレンの重合

実施例5において、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウムをシクロペンタジエニル（イソプロピル）フルオレニルジメチルジルコニウムに代えた以外は、実施例5と同様に重合を行ない、7.7gのポリプロピレンを得た。このポリプロピレンは、IRおよび¹³C-NMRより、シンジオタクチックポリプロピレンであることが認められた。

【0034】比較例

まず、ビスシクロペンタジエニルジメチルジルコニウム

5mmolとトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素とを反応させ、得られたビスシクロペンタジエニルメチルジルコニウムトリ（ペンタフルオロフェニル）メチル硼酸錯体を単離した。乾燥して窒素で置換した500mlのオートクレープに、トルエン400mlおよび上記単離錯体0.005mmolを加え、次いで80℃にて系内の圧力が7kg/cm²になるようにエチレンを連続的にオートクレープに供給し、10分間重合を行なったところ、5.3gのポリエチレンが得られた。本比較例で用いた触媒は、実施例1で用いた触媒に比較して、触媒活性が著しく低いものであった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のオレフィン系重合体の製造法によれば、大量の有機アルミニウム化合物を用いることなく、安定性に優れた高活性触媒によって効率良くかつ安定にオレフィン系重合体を製造することができる。また、錯体の調製および単離といった工程を必要とせず、触媒の製造工程を簡略化できると共に、触媒の安定性の点でも問題が生じない。従って、本発明の製造法は、オレフィン系重合体の製造法として生産性等の点で工業的にきわめて有利なものである。

【0036】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明製造法を示すフローチャート図である。

【図1】

